Untersuchungen über neuere Isoliermittel unter besonderer Berücksichtigung der Wasserdurchlässigkeit

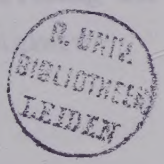
von

HERWIG DANNER

Hamburg 1962

AUS DER
UNIVERSITÄTS-KLINIK UND POLIKLINIK FÜR
ZAHN-, MUND- UND KIEFERKRANKHEITEN
DER UNIVERSITÄT HAMBURG
DIREKTOR: PROFESSOR DR.DR.KARL SCHUCHARDT

UNTERSUCHUNGEN ÜBER NEUERE ISOLIERMITTEL UNTER BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG DER WASSERDURCHLÄSSIGKEIT



DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DES GRADES EINES DOKTORS DER
ZAHNMEDIZIN
DER MEDIZINISCHEN FAKULTÄT DER UNIVERSITÄT HAMBURG

VORGELEGT VON
HERWIG DANNER
AUS HAMBURG

HAMBURG 1962

Angenommen von der Medizinischen Fakultät
der Universität Hamburg am 17. 9. 1962

Gedruckt mit Genehmigung der Medizinischen
Fakultät der Universität Hamburg

Dekan: Professor Dr. G. Malorny
Referent: Professor Dr. H. Ritze
Korreferent: Professor Dr. Dr. K. Schuchardt

Fotodruck: Mikrokopie G.m.b.H. München 2, Weinstr. 4

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	Seite 4
Definition und Erläuterung der Trennungs- und Schutz-Isoliermittel	8
Vorhandene Literatur	15
Allgemeine Betrachtungen über Alginsäure und Alginate	16
Voruntersuchungen	23
Problemstellung zur Wasserdampfdurchlässigkeit	25
Ermittlung der Wasserdampfdurchlässigkeit	26
Voruntersuchungen	29
Durchführung zur Ermittlung der Wasserdampfdurchlässigkeit	31
I. Hauptversuch	32
II. Hauptversuch	37
Berechnung des Permeabilitäts-Koeffizienten	49
Ergebnisse des I. und II.Hauptversuches	5o
Auswertung	57
Kritik	59
Zusammenfassung	63
Literatur	65

Einleitung

In der prothetischen Zahnheilkunde sind bestimmte Arbeitsweisen unter dem Begriff "Isolation" zusammengefasst. Diese Arbeitsweisen führen zu unterschiedlichen Ergebnissen und dienen von einander abweichenden Zwecken. Zur Definition des Begriffes Isolation muss man die Tätigkeit und den Zweck der Tätigkeit von einander trennen.

Wir unterscheiden zwei Grundvorgänge der Isolation, die kurz definiert, folgendermassen lauten:

1) Bei der Herstellung einer Gipspatrize behandelt man die Gipsmatrize mit bestimmten Stoffen, um beide Formteile von einander lösen zu können.
2) Vor dem Einbringen eines Kunststoffes in eine Gipsform werden auf die Oberfläche des Gipsmodells bestimmte Stoffe aufgetragen, um der dem Gips zugewandten Seite des Kunststoffes eine bestimmte Oberflächen-Beschaffenheit zu geben.

Die Tätigkeit wird also bei beiden Vorgängen Isolation genannt; der Zweck aber ist unterschiedlich. Zur Begriffserläuterung bietet die Übersetzung eine Möglichkeit. Vergleichsweise findet man das Wort Isolation erklärt mit den Worten: (Ab)dichtung, (Ab)-dämmung, Sperrung und Schutz. Das Wort Sperrung weist hauptsächlich auf die Trennung gleicher und verschiedener Materialien hin; das Wort Schutz im Wesentlichen

auf die Verhinderung der Angreifbarkeit der Oberflächenschicht. Wenn wir diese Unterscheidung auf die beiden oben erwähnten Definitionen anwenden, so müssten wir die Isoliermittel nach ihrer Wirkungsweise unterscheiden in Trennungs-Isoliermittel und Schutz-Isoliermittel. Diese Zweiteilung soll in dieser Arbeit beibehalten werden.

Wenn man sich mit Kunststoffen und den Verarbeitungstechniken für den gesamten Verarbeitungsgang vertraut macht, erkennt man die Bedeutung der Isolation, dieses oft vernachlässigten, aber deswegen keineswegs unwichtigen Gebietes der Kunststoff-Prothetik. Leider findet sich in der zahnmedizinischen Literatur nur sehr wenig Material zu diesem Thema; obwohl die Isolation als wichtiger Teilvorgang bei der Verarbeitung der Dental-Kunststoffe betrachtet werden muss, ist das Interesse, welches man der Isolation entgegenbringt, gemessen an dem Interesse an Kunststoffen sehr gering.

Das mangelnde Interesse an den Belangen der Kunststoff-Verarbeitungstechnik und damit auch an der Isolation mag daran liegen, dass man einerseits mit der Qualität der gefertigten Prothesen zufrieden ist, andererseits die Schäden an einer fertiggestellten Prothese weniger in der Art und Weise der Herstellung gesucht werden. Wir wollen aber die optimale Passgenauigkeit ebenso erreichen wie optimale chemische und physikalische Eigenschaften der Prothesen. Dazu sind ganz bestimmte Forderungen an Materialien und Verarbeitungstechniken zu stellen:

Sauberkeit der Schleimhaut vor Abdrucknahme, einwandfreier Abdruck, formbeständiges Abdruckmaterial, einwandfreie Modelloberfläche, keine Berührung der Modelloberfläche mit Chemikalien ausser Wachs, welches nicht in die Oberfläche eindringen darf, blasenfreies Einküvettieren (Bruchgefahr des Modells beim Pressen), der Eigenart des Kunststoffes entsprechend vorschriftsmässiges Pressen, Polymerisieren, Ausarbeiten und Polieren; als besondere Forderung die einwandfreie Isolation der Modelloberfläche gegenüber dem Kunststoff beim Polymerisationsvorgang. Für eine Verarbeitung sollten gute und erprobte Materialien gewählt werden und die Verarbeitungs-Vorschriften genau eingehalten werden. Bei einem grossen Teil aus der Reihe der genannten Arbeitsgänge sind relativ leicht grobe Fehlerquellen auszuschliessen.

Zur Technik und Wirkungsweise der Isolation gibt es bisher keine wissenschaftlich exakten Anweisungen;es gibt dagegen einige Untersuchungen darüber, dass die Güte des Prothesenmaterials von der Isolation abhängt. HOLZHAUSEN untersuchte die Isoliermittel durch Beobachtung der Wasserschäden am Kunststoff durch Bestimmung des Rest-Monomergehaltes nach BAUER. - WÜNSCHE prüfte die Wasserschäden am Kunststoff an Hand eines Farbindikators für Wasser, welcher dem Kunststoff beigegeben war.

Die Beschaffenheit der Form muss als ein wesentlicher Faktor der Polymerisations-Bedingungen aufgefasst werden. Die Industrie verwendet für derartige Zwecke Metallformen, dies ist nur bei der Herstellung von Massenartikeln möglich; in der Zahnheilkunde ist man an Gips gebunden, der als Formstoff wegen Porosität, wechselnden Wassergehaltes und schlechter mechanischer Eigenschaften immer erneut Anlass zu werkstofflichen Untersuchungen gegeben hat. Solange aber Gips nicht durch ein geeigneteres Material ersetzt werden kann, sind wir gezwungen, uns mit dem Problem der Isolation der Gipsoberfläche gegen den Kunststoff auseinanderzusetzen, um Fehlerquellen auszuschliessen und und ihren Einfluss auf die Qualität zu untersuchen.

In dieser Arbeit sollen die im Augenblick gebräuchlichsten Isoliermittel in einer möglichst direkten Methode, also ohne den Umweg über die Kunststoff-Prüfung auf ihre Wasser- und Wasserdampf-Durchlässigkeit untersucht werden.

Trennungs-Isoliermittel

Trennungs-Isoliermittel oder Isoliermittel zur Trennung von Gips gegen Gips werden benutzt bei Gegengüssen, Kronenmodellen und beim Ausgiessen von Gipsabdrücken. Sie haben die Aufgabe, die poröse Gipsoberfläche vor dem Material des Gegengusses zu verschliessen. Für diesen Zweck werden folgende Stoffe benutzt: Wasser, Seifenlösung, verschiedene Fette, Lacke, Wasserglaslösung, Öle, Sodalösung, Seifenspiritus und Talkum; Stoffe bzw. Lösungen, die einfach zu handhaben, haltbar und billig sind. Die Nachteile, die durch Verwendung dieser Stoffe entstehen können, sind: Es können Reste der Isoliermittel, die sich auf der Oberfläche der isolierten Gipsfläche befinden, in die Gegengüsse eingeschlossen werden. Dadurch besteht die Gefahr, dass die Oberfläche der Gegengüsse durch eingeschlossene Isoliermittel eine Veränderung im Sinne einer schaumigen Porosität erfährt; dies ist besonders beim Ausgiessen von Gipsabdrücken zur Herstellung von Hartgipsmodellen unangenehm. Bei Isoliermitteln, die einen Film bilden, z.B. Lacke, ensteht Verkleinerung des Modells um Schichtdicke. Reste des Trennungs-Isoliermittels, auf das Modell wie beschrieben übertragen, können mit dem nach dem Ausbrühen aufzutragenden Isolierstoff reagieren und damit einen Schutz des Kunststoffes während der Polymerisation nicht mehr gewährleisten.

Bei anderen Arbeiten, bei denen eine restlos einwandfreie Oberflächenbeschaffenheit nicht nötig ist, wie z.B. bei der Isolation des Gipses von Küvettenoberteil und Unterteil, ist eine weitverbreitete und billige Isoliermethode die Anwendung einer geringprozentigen Wasserglaslösung.

Schutz-Isoliermittel

Schutz-Isoliermittel oder Isoliermittel zum Schutz von Gips gegen Kunststoff, sind Werkstoffe, bei denen nicht nur eine Trennung, sondern ein möglichst grosser Schutz gegenüber Wasser und Wasserdampf während der Polymerisation gefordert wird. Die Gipsform soll nicht nur "isoliert" werden, sondern imprägniert, versiegelt und konserviert, sowohl gegen Wasserabgabe als auch gegen das Einziehen von Monomer in den Gips.

Mit der Einführung der Kunststoffe als Prothesenmaterial wurden die Schutz-Isoliermittel immer mehr den Erfordernissen der Kunststoff-Verarbeitung angeglichen. Danach erscheint die schon oben begründete Trennung der beiden Isoliermittel-Arten heute mehr als berechtigt. Wenn Schutz-Isoliermittel heute als Trennungs-Isoliermittel benutzt werden, so ist das zweckentfremdend und höchstens im Notfall akzeptabel.

Zu den Schutz-Isoliermitteln gehören:
Zinnfolie, Alginat, Silikatlösungen mit Zusätzen und in Verbindung mit Calciumchlorid, Polyamide und Silicone.

An diese Stoffe sind folgende Forderungen zu stellen:

1) Einfache und zeitsparende Verarbeitung
2) Einmaliges Aufbringen als ausreichender Schutz
3) Dünne, gleichmässige, oberflächenglatte Schicht
4) Gute Haftung der Isolierschicht am Gips
5) Stabilität der Folie (Reiss- und Abriebfestigkeit)
6) Neutralität gegen Kunststoffe und Gipszusätze
7) Undurchlässigkeit für Wasser und Wasserdampf
8) Hitzebeständigkeit bei üblichen Verarbeitungstemperaturen
9) Keine Quellung und Hygroskopie der trockenen Folie
lo) Haltbarkeit

Diese vielseitigen Forderungen können von heutigen Isoliermitteln nur teilweise erfüllt werden.

Zinnfolie

Die Zinnfolie ist zur Verhütung von Wasserschäden, Farbstörungen und Porositäten, hauptsächlich an der der Schleimhaut zugewandten Seite einer Prothese als Schutz-Isoliermittel bisher unübertroffen. Nachteile der Zinnfolie als Schutz-Isoliermittel sind:

Die schwierige Adaptierung, die Faltenbildung beim Pressen, die relativ grosse Stärke (Dicke) der Zinnfolie und die geringe Haftung am Gips.

Silikat-Lösungen

Früher wurde bei der Herstellung von Kautschuk-Prothesen als Schutz-Isoliermittel vielfach Wasserglas (Alkalisilikat-Lösung) verwendet. Die Modelle, die mit silikathaltigen Stoffen isoliert wurden, lassen sich leicht ausbetten und sind an der Unterseite der Prothese glatt, Nachteile, die sich bei der Benutzung derartiger Stoffe ergeben, erklären sich aus Folgendem:

Es wird vorgeschrieben, den Modellgips mit einer 15%igen $CaCl_2$-Lösung anzurühren oder das zu isolierende Modell vor dem Auftragen von Wasserglaslösung mit einer 3o%igen $CaCl_2$-Lösung zu bestreichen. Das $CaCl_2$ erhöht den Siedepunkt des Wassers auf lo3° .Bei der Polymerisation steigt aber die Temperatur des Kunststoffes kurzzeitig auf höhere Temperaturen.
$CaCl_2$ und Wasserglas sind hygroskopisch und erfordern, dass die Gipsform, die mit $CaCl_2$ und Wasserglas

bestrichen wurde, vom Isoliervorgang bis zum Einbringen des Kunststoffes trocken gehalten werden muss, weil sonst Wasser aus der Luft und aus dem Gips angezogen würde. Da infolge der Wasseraufnahme aus dem Gips das $CaCl_2$ quellen kann,reisst möglicherweise die darüber befindliche Wasserglasschicht und die $CaCl_2$-Schicht bekommt mit dem Kunststoff Kontakt. Bleiben mit Wasserglas isolierte Gipsformen länger stehen, so bildet das Wasserglas mit der Kohlensäure der Luft Soda, mit dem Calciumsulfat möglicherweise Sio_2 oder unbekannte Silikate; es besteht die Gefahr,dass einige dieser Stoffe in die Kunststoff-Oberfläche einpolymerisiert werden. Das Wasser aus dem Gips, welches auf diese Weise mit dem Kunststoff in Berührung kommt, kann sich beim Polymerisieren mit einer bestimmten Menge Monomer unter Bildung eines sogenannten "Azeotropischen Gemisches" reagieren, wobei der Siedepunkt auf 83° erniedrigt wird. Das dampfförmige Gemisch Monomer-Wasser, das wegen seines anderen Aggregatzustandes in seiner Reaktionsgeschwindigkeit um eine Zehnerpotenz niedriger liegt, verkettet nicht oder zum geringsten Teil während der Polymerisation. Das Gemisch spaltet sich beim Abkühlen des Kunststoffes wieder in Wasser und Monomer auf und bildet so qualitätsmindernde Bestandteile.(JANKE). Zusammenfassend kann gesagt werden:

Von der Anwendung silikathaltiger Isoliermittel muss abgeraten werden, weil sie wasserlöslich und teilweise hygroskopisch sind und als Isolierschicht leicht reissen. Wasserschäden am Kunststoff sind die Folge, oft an den Farbveränderungen ersichtlich.

Kunststoff-Isoliermittel

Sie kommen als Flüssigkeiten und Emulsionen in den Handel und enthalten meist grosse Mengen an organischen Lösungsmitteln.
Ein Vorteil nach theoretischen Erwägungen müsste die geringere Wasserdampfdurchlässigkeit sein.
Als Nachteil demgegenüber greifen diese Lösungsmittel den Prothesen-Kunststoff an. Nach dem Isòlieren muss gewartet werden, bis die Lösungsmittel verdunstet oder durch Einwirkung von Wärme entwichen sind. Anderenfalls kommt es zum Anhaften von Folie und Gips am Kunststoff.

Vorhandene Literatur

Die zahnmedizinische Literatur über Isoliermittel bietet kaum eine Grunglage zum ausreichenden Studium des gestellten Themas. Es finden sich in der Hauptsache Untersuchungen über ältere Isoliermittel.
Dazu gehören zum Beispiel:
Silikat- und lackhaltige Isoliermittel, Stoffe, die heutigen Anforderungen nicht mehr gerecht werden und wegen der Anwendung anderer Techniken und Werkstoffe bei der Herstellung von Prothesen nicht mehr verwendet werden.
Bei den neueren Isoliermitteln handelt es sich um Stoffe, die zum Teil erst in geringerem Masse untersucht und mit anderen Isoliermitteln verglichen worden sind.
Aus diesem Grunde müssen wir auf die vorhandene Literatur fast ganz verzichten und auf spezielle technische Literatur zurückgreifen.

Allgemeine Betrachtungen über Alginsäure und Alginate

Die Algen haben in den letzten Jahren eine grosse Bedeutung erlangt. Es gibt heute nur noch wenige Gebiete, auf denen Algenprodukte nicht eingesetzt werden könnten. Das Anwendungsgebiet in der Zahnheilkunde ist sehr klein, gemessen an der Bedeutung, die Alginsäure und Alginate auf anderen Gebieten haben.

Alginsäure:

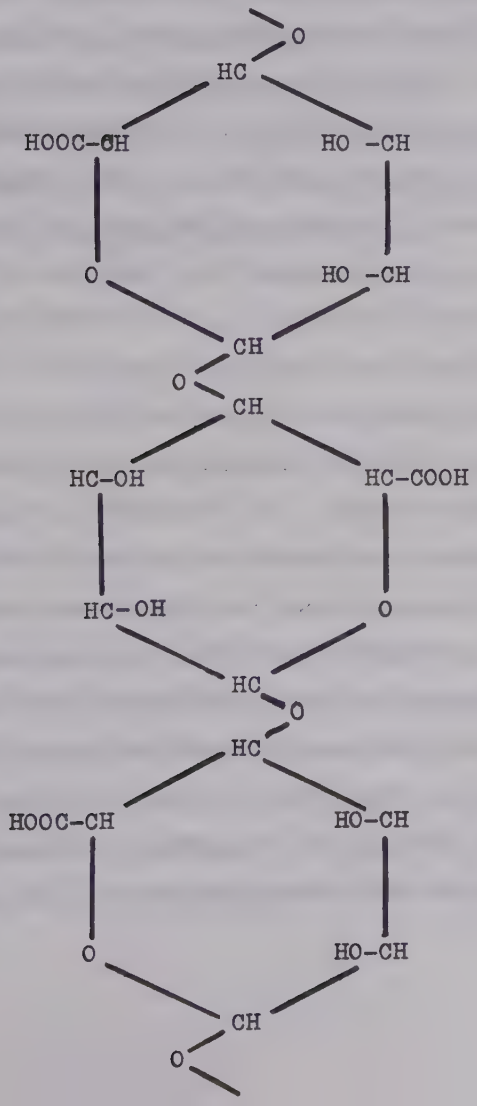
Der Engländer STANDFORD stellte 1881 zuerst Alginsäure und Na-Alginat dar. 1930 wurde die Alginsäure von NELSON und CRETSCHMER als Polymeres der d-Manuronsäure mit 1,4-glukosidischer Bindung erkannt. Es stellt ein Molekül von langgestreckter, gleichmässiger Form dar, eine aus Manuronsäureresten aufgebaute Kette ohne Verzweigungen. Die Alginsäure ist eine stärkere Säure als die Kohlensäure, sie ist unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, Äther, Aceton, Glyzerin und Benzin; schwach löslich in kochendem Wasser. Sie ist hygroskopischer als Gelatine und Stärke, sie vermag das 200-300fache ihres Eigengewichtes an Wasser aufzunehmen. Das Molekulargewicht einer hochviskösen Säure beträgt 150 000. Bei Erhitzung auf 186° zersetzt sich die Säure nach vorherigem vollständigem Wasserverlust.

Alginate:

Alginsäure bildet mit Alkalien, Aminen und organischen Basen wasserlösliche, mit Erdalkalien und Schwermetallen wasserunlösliche Salze, eine Ausnahme bilden

Konstitutionsformel der Alginsäure
(Polymanuronsäure mit
1,4 glukosidischer Bindung)

Abbildung 1



Mg- und Fe-Alginat, die wasserlöslich sind. Alginate sind mischbar mit Stärke, Zuckern, Proteinen, Seifen und einigen Säuren, sie werden aus wässrigen Lösungen durch Alkohol (4o%) niedergeschlagen. Alginsäuresalze 2- und 3-wertiger Metallionen sind in Wasser unlöslich, quellen aber und können viel Wasser aufnehmen. Alginate sind hygroskopisch, z.B. Ca-Alginat stärker als Gelatine. Der Wassergehalt von Ca- und Na-Alginat beträgt bei 65-7o%iger Feuchte etwa 2o%. Na-Alginat enthält auch bei 1oo° noch Wasser, welches erst nach vierstündigem Erhitzen bei 1o5° entweicht. Na-Alginat-Lösungen sind sehr stabil bei einem p_H-Wert von 4-1o, unter p_H-4 tritt Gelierung ein, bei p_H-2,8 bis 3,o wird Alginsäure ausgefällt, über p_H-1o geht die Viskosität verloren und über p_H-12 tritt Koagulation ein. Lösliche Alginate sind mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar. Die Viskosität ist abhängig von der Temperatur, der Konzentration und der Molekülgrösse. Diese wiederum hängt vom Polymerisationsgrad ab. Schon bei geringer Konzentration des Alginates erhält man Lösungen von hoher Viskosität. Bei sehr geringem Zusatz von Ca-Ionen zu einer Na-Alginat-Lösung tritt Erhöhung der Viskosität ein, bei stärkerem Zusatz erfolgt Übergang zur Gallerte,- in einem festem Gel ist die Hälfte der Carboxylgruppen mit Ca-Ionen verbunden.

Alginate sind bis 100° weitgehend gegen Hitze unempfindlich, der Zersetzungspunkt von Na-Alginat liegt bei 230°. Alginat-Pulver sind haltbarer als ihre Lösungen. Durch Mikroorganismen kommt es zu schrittweiser Depolymerisation der Lösungen, welches die Verminderung der Viskosität erklärt. Nach THOTTA und KÄSS kommen dafür gram-negative Bakterien wie Alginomonas und Alginobakter in Frage.
Eine Konservierung von Alginat-Lösungen ist durch Formaldehyd, chlorierte Phenole, Salicylsäure und Ester der p-Aminobenzoesäure möglich.

Die für zahnmedizinsche Belange interessierenden Veröffentlichungen sind äusserst gering; wissenschaftliche Untersuchungen betreffen mehr die Textil-, Papier-, Kosmetik- und andere Industrien.

Über die Lichtempfindlichkeit von Alginat-Lösungen findet sich folgende Angabe:

Der fotochemische Abbau der Alginate findet auch bei trockener und sauerstoffreier Atmosphäre statt. Es besteht eine lineare Beziehung zwischen der reziproken Festigkeit und der Belichtungsdauer. Das Reduktionsvermögen nimmt zu, es wird die Spaltung von Kettenmolekülen angenommen.(J.Soc.Dyers.Colourists.)

Die Lichtempfindlichkeit zeigt, dass Alginate nicht unbegrenzt haltbar sind, damit erklärt sich die Tatsache, dass Alginat-Lösungen in braun getönten Flaschen geliefert werden.

Der erst Bericht über die Benutzung von Alginaten in der Zahnheilkunde stammt von E.J.MOLNAR.
Er schreibt über die Verwendung von Zinnfolienersatz bei der Herstellung von Gebissen und als Bestandteil von Abdruckmassen, Zahnpasten und Haftmitteln.

Um einen Überblick zu erhalten, welche Isoliermittel angeboten werden und gebräuchlich sind, wurde eine Umfrage bei Hamburger Dental-Depots nach den verwandten Isoliermitteln durchgeführt.

Die Alginat-Isoliermittel wurden mit etwa 7o% angegeben, Silikat-Isoliermittel zu etwa 15%.

Zu den Alginat-Isoliermitteln gehörten in der Hauptsache:
"Stellon", "Fenix","Kisolex" und "Bayer-Isolierung".

Zu den Silikat-Isoliermitteln gehörten: "Kisol".

Nach dem Überwiegen der Alginat-Isoliermittel entschlossen wir uns, zur Untersuchung die folgenden Alginat-Isoliermittel heranzuziehen:

"STELLON" der Firma DE TREY
"KISOLEX" der Firma KETTENBACH
"FENIX" der Firma ESPE
"BAYER-ISOLIERUNG"
der Firma FARBENFABRIKEN BAYER

Für die Übersendung der Isoliermittel-Proben danken wir den Firmen.

Bei allen Fabrikaten handelt es sich um Alginat-Isoliermittel.

Spezielle Angaben zu den Zusammensetzungen wurden dem Text der Patentansprüche und der Patentschriften der Gruppe
3o b, 12 / o1 entnommen.

Voruntersuchungen

1) In der ersten Versuchsreihe wurden Gipsklötze mit glatten Flächen, 6x3x4 cm hergestellt, im Mikrotom Modell K der Firma Jung / Heidelberg eingespannt und an drei Quaderflächen geschnitten. Die so entstandenen Schnittflächen wurden mit den zu prüfenden Isolierlösungen bestrichen, deren Farbe durch Eosin-Lösung dunkler eingestellt wurde. Es sollte die Eindringtiefe des Isoliermittels am Grundmaterial Gips mikroskopisch gemessen werden. Bei der mikroskopischen Betrachtung der Beschaffenheit der Oberfläche des Trägermaterials Gips zeigte sich, dass die Gipsoberfläche zu rauh und trotz aller augenfälligen Politur zu uneben war, um auswertbare mikroskopische Messungen und fotografische Beweise zu erhalten. Ausserdem drang der wasserlösliche Farbstoff tiefer als das Isoliermittel in den Gips ein.

2) Bei der zweiten Versuchsreihe beschritten wir den umgekehrten Weg. Hierbei sollte nicht die Form, sondern deren Inhalt, der Kunststoff untersucht werden auf Einflüsse von Seiten der Isoliermittel. Es wurden Kunststoff-Prüfkörper hergestellt in Form von Quadern in den Abmessungen 2xlox2o mm. Dazu wurde Paladon-Monomer und Polymer im Verhältnis 1:3 angeteigt, eingebracht in Gipsformen, die mit Zinnfolie isoliert waren und nach KULZER-NEU polymerisiert. Die Seitenflächen der Körper wurden mit Schleifpapier in absteigender Körnung auf ebener Fläche beschliffen und ohne Hitzeeinwirkung auf Hochglanz poliert. Jeweils zwei Versuchskörper wurden

1) Im Trockenraum zu Vergleichszwecken aufbewahrt,
2) 24 Std. in Aqua dest. bei 5o° ,
3) 24 Std. in verschiedenen Isolierlösungen bei 5o°,
4) 3o Min. in Aqua dest. bei loo°,
5) 3o Min. in verschiedenen Isolierlösungen bei loo°,

Die Prüfkörper zu 1) zeigten Unterschiede zu den Prüfkörpern zu 2) bis 5); besonders in den Randzonen zeigten sich Porositäten und Aufhellungen. Die Prüfkörper zu 2) bis 5) zeigten untereinander keine Unterschiede. Durch den hohen Wassergehalt der Isolierlösungen konnte nicht entschieden werden, welche Wirkungen dem Aqua dest. bzw. den Isoliermitteln auf die Kunststoff-Oberfläche zuzuschreiben waren.

Problemstellung

Die Brauchbarkeit der Isoliermittel kann einmal am Kunststoff ermittelt werden durch spezielle Untersuchungen der Angreifbarkeit, der Quellung und der Oberflächenstruktur und zum anderen durch Vergleich der durch Werkstoffprüfung ermittelten wichtigen Eigenschaften.

Die erstgenannte Prüfmöglichkeit kann nur eine indirekte sein, da man nicht ausschliessen kann, dass sich unter Umständen die Fehlerquellen aus der Kunststoff-Verarbeitung und die aus der Isoliermittel-Verarbeitung addieren.

Daher wird eine reine Werkstoff-Prüfung der Isoliermittel vorgenommen.

Die Alginat-Isoliermittel werden in flüssiger Form auf die Gipsoberfläche aufgetragen. Durch Eintrocknen der flüssigen Isoliermittel-Schicht entsteht die Folie. Diese Folie soll mehr oder weniger in der Gipsmodelloberfläche verankert sein. Die Schichtdicke der so entstandenen Folie und ihre Wasserdampfdurchlässigkeit bilden nach unserer Auffassung bei Benutzung von Alginat-Isoliermitteln die Quellen zu den auffallendsten Fehlern, die wir an der Kunststoff-Oberfläche von Prothesen beobachten.

Dem Problem der Wasser- und Wasserdampfdurchlässigkeit und dem der Schichtdicke wird daher in dieser Arbeit besondere Beachtung geschenkt werden.

Die Ermittlung der Wasser- und Wasserdampf-Durchlässigkeit (Wddu) von Alginat-Folien.

Bei der Suche nach Berechnungsmethoden für die Wasser- und Wasserdampfdurchlässigkeit fand sich in der Zeitschrift "Kunststoffe" der Bericht einer Tagung der "Society of Chemical Industry, Plastics and Polymer Group" (April 1958),London, auf der von J.SIVADJIAN (Institute Pasteur, Paris) eine Methode herausgestellt wurde, die Wasserabgabe pflanzlicher Blätter mit Hilfe einer licht- und wasserempfindlichen "Hygrofotografischen Platte", bedeckt mit einer Quecksilber und Silberjodid-Schicht, zu bestimmen. Nähere Angaben hierüber brachte das "Chemische Zentralblatt":

Es wurde die Zeit gemessen, die notwendig ist, um unter Einfluss des diffundierten Wasserdampfes durch eine zu untersuchende Membran eine Entfärbung der feuchtigkeitsempfindlichen Schicht genannter Platten zu bewirken. Die zu untersuchende Membran wird direkt auf die Platte gelegt und die verschiedenen Phasen der Entfärbung werden durch Direktfotografie ermittelt. Der gesamte Bericht erschien in "Comptes rendus des Seances de l'Academie des Sciences".

Derartige Platten werden nicht hergestellt, eigene Versuche sind zu umfangreich und ergeben eine Reihe von Fehlerquellen, daher wurde diese Methode nicht verwendet.

Eine andere Bestimmungsart der Wasserdampfdurchlässigkeit wurde von WÜNSCHE in seiner Dissertation beschrieben:

Der quaderförmige Gipshohlraum einer Küvettenhälfte wird mit Zinnfolie vollkommen abgedeckt. Die Gegenseite wird nur zur Hälfte mit Zinnfolie bedeckt, die andere Hälfte mit dem zu untersuchenden Isoliermittel bestrichen. In den Hohlraum wird angeteigter farbloser Kunststoff eingebracht, welcher zu 5o% mit Silika-Gel (Blau-Gel) vermischt wurde, als Indikator zur Kennzeichnung der aufgenommenen Wassermenge während der Polymerisation. Je nach der aus dem Gips durch die betreffende Isolierfolie hindurchdiffundierten Wassermenge färbt sich das Silika-Gel von Blau in Richtung Rosa; der Farbumschlag wird als Mass für die in den Kunststoff eingedrungene Wassermenge gewertet. Dabei ergeben sich eine Reihe von Fehlerquellen, die eine exakte Bestimmung nicht zulassen.

Die bisher geschilderten Prüfmethoden erscheinen uns ungeeignet. Daher wird die Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit nach gravimetrischer Methode vorgenommen, weil nach unserer Auffassung geringere Fehlerquellen vorliegen.

Es ergeben sich in der Art der Bestimmung zwei Wege, die nachfolgend näher beschrieben werden sollen.

1) Beim ersten Versuch werden über Gefässe, die mit Wasser gefüllt sind Alginat-Folien glatt aufgeklebt und die Gefässe in einen Exsikkator gebracht. In Abständen wird durch Wägung die Gewichtsabnahme der Gefässe ermittelt.

2) Beim zweiten Versuch wird über mit Blau-Gel gefüllte Gefässe die Alginat-Folie gespannt und die Gefässe in einen abgeschlossenen Raum gebracht, in dem mit Hilfe einer Lösung eine bestimmte Feuchte herrscht. In Abständen wird durch Wägung die Gewichtszunahme der Gefässe bestimmt.

Die Schwierigkeiten bei dieser Methode ergeben sich in der Herstellung von Folie aus den vorhandenen Alginat-Lösungen.

Voruntersuchungen

Bei den ersten Vorversuchen wurde nach einem Basis- oder Trägermaterial zur Aufnahme der Alginat-Lösung gesucht.

1. Vorversuch:

Verschiedene Sorten Filtrierpapier wurden, mit und ohne $CaCl_2$ behandelt, auf mit Wasser gefüllte Reagenzgläser fest aufgebunden und dann zweimal mit verschiedenen Isoliermitteln bestrichen, erhitzt und mit Blau-Gel auf Durchlässigkeit von Wasser geprüft. Durch seine Porosität speicherte das Papier zuviel Wasser, sodass die Folie stark quoll.

2. Vorversuch:

Hartgips wurde zwischen zwei Objektträger im Deckgläschenabstand gebracht. Mikroskopisch zeigten sich viele Bläschen im Durchlicht, das Basismaterial war inhomogen und dadurch ungeeignet.

3. Vorversuch:

Durch Ausgiessen von Hartgips auf eine Glasplatte hergestellte, vollkommen ebene Gipsflächen wurden mit Isolierlösung bestrichen. Es liessen sich keine einwandfreien und glatten Folien in Mindestgrösse lösen.

4. Vorversuch:

Eine Möglichkeit, Alginat-Folien herzustellen, wurde unter Benutzung einer Glasplatte gefunden, Die Bestätigung dieser empirisch gefundenen Methode fand sich bei TAKTHASHI, der folgendes berichtet:

Ein dünner Film entstand durch Ausgiessen einer 2%igen Na-Alginat-Lösung auf eine Glasplatte. Die Reissfestigkeit dieser Folie (kg/cm^2) nahm mit steigender Feuchte ab, die Dehnbarkeit zu. Je höher die Viskosität, desto geringer war der Einfluss der Luftfeuchte.

Herstellung von Alginat-Isoliermittel-Folien: Eine Kristallglasplatte wurde mit Hilfe einer Wasserwaage genau in der Ebene eintariert. Dadurch wurde erreicht, dass die auf der Platte ausgegossenen Isolierlösungen überall eine gleichmässig hohe Schichtdicke einnahmen. Durch unterschiedliche Viskosität bei den einzelnen Isoliermittel-Lösungen waren die Schichten verschieden hoch, im flüssigen wie im festen Zustand. Die Schichtdicken mussten also vor Beginn der Versuche genau gemessen werden. Beim Eintrocknen der Isolierlösungen wurden Vorsichtsmassregeln getroffen. Die Feuchte wurde durch Verdunsten von Wasser künstlich hoch gehalten, um Risse in den Folien durch zu schnelles Eintrocknen zu vermeiden. Durch Abdecken mit Pappen wurde die Isoliermittel-Schicht vor Staubteilchen geschützt. Um einer möglichen Lichteinwirkung vorzubeugen, wurden die Glasplatten mit den Isoliermitteln in einen dunklen Raum gestellt. Vor dem Entfernen der Folie von der Glasplatte wurde der Rand der Folie mit einem Rasiermesser entfernt, um die Folie leichter abheben zu können.

Durchführung zur Ermittlung der Wasserdampfdurchlässigkeit (Wddu) von Alginat-Folien.

Im ersten Versuch wurden nur Na-Alginat-Folien zur Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit, im zweiten Versuch dagegen Na- und Ca-Alginat-Folien untersucht.

Wie schon erwähnt, tritt bei Zusatz von Ca-Ionen zu einer Na-Alginatlösung ein teilweiser Ionenaustausch ein. Dieser Vorgang führt bei der Isolierung einer Gipsfläche mit Na-Alginat zu einer Ca-Alginat-Gallerte, aus der dann nach dem Eintrocknen der feste Isolierfilm ensteht. Der Ionenaustausch ist nicht vollständig. Die Isolierfolie besteht aus einem Gemisch von Na-Alginat und Ca-Alginat. Die Höhe des jeweiligen Ionenanteils ist unbekannt. Na-Alginat ist wasserlöslich, Ca-Alginat nicht. Beide aber sind hygroskopisch und quellfähig. Das Maximum des Ca-Alginat-Anteiles wird möglicherweise durch ein höheres Ca-Ionenangebot erreicht. Im zweiten Versuch zur Wasserdampfdurchlässigkeit haben wir Na-Alginat und Ca-Alginat-Folien getrennt untersucht, um beide Folienarten miteinander vergleichen zu können.

I. Hauptversuch

1. Versuchsanordnung:

a) Prüfsubstanz: Na-Alginat in Folienform

b) Benutzte Fabrikate:

Stellon, Kisolex, Fenix und Bayer-Isolierung

c) Messung der Schichtdicke: Aus den Folien wurden runde Stücke ausgeschnitten (Durchmesser 6o mm)

Die Dickenmessung erfolgte mit einem Taster, dessen Stempelfläche lo mm Durchmesser hatte. Pro Fabrikat standen je drei verschiedene Schichtdicken zur Verfügung. Aus jeweils lo Messungen an jeder Prüffolie ergaben sich folgende Mittelwerte:

Gefäss Nr.	Material	Schichtdicke	Mittelwerte in Hundertstel-Millimeter
1	Stellon	1-fach	2,5
2		2	3,8
3		3	7,7
4	Kisolex	1	2,3
5		2	4,7
6		3	6,3
7	Fenix	1	2,3
8		2	6,1
9		3	7,5
lo	Bayer	1	2,5
11		2	4,2
12		3	7,4

Bei der Messung der Schichtdicke war es möglich, den Stempel des Tasters durch Druckänderung um geringe Grade niederzudrücken; verbunden mit der wenig wechselnden Schichtdicke stellt dies eine Fehlermöglichkeit dar. Daher muss die Stelle nach dem Komma gering bewertet werden.

d) Aufbewahrung:

Die Folien wurden bis zum Ansetzen des Versuches zwischen Filtrierpapier bei einer Raumtemperatur von 18±2° und einer relativen Feuchte von 6o-8o% in einem dunklen Raum aufbewahrt.

e) Verwendete Geräte:

12 Glasgefässe, sauber, fettfrei, 4 cm hoch und mit eingeschliffener Stirnkante; Durchmesser 5o mm (Gefäss Nr.6=5o,2 / Nr.3, 5, 9=5o,1 mm)

Ein Exsikkator war mit genügend Blau-Gel zur Wasseraufnahme gefüllt worden. Als Analysenwaage diente eine "Mettler" Subtraktionswaage.

f) Anordnung:

Exsikkator und Analysenwaage standen nebeneinander.

g) Versuchsvorbereitungen:

Die fertig zugeschnittenen Folien wurden auf die mit 5 ccm Wasser gefüllten Gefässe aufgeleimt. In einem Vorversuch wurde die Zeit zur Trocknung des Leimes errechnet; diese musste vor der ersten Wägung berücksichtigt werden.(Füllung und Klebung der 12 Gefässe dauerte 15 Minuten).

2. Versuchsdurchführung:

a) Allgemeinbedingungen: Temperatur 18-2o°
Feuchte 43-5o % , Luftdruck 767 mm

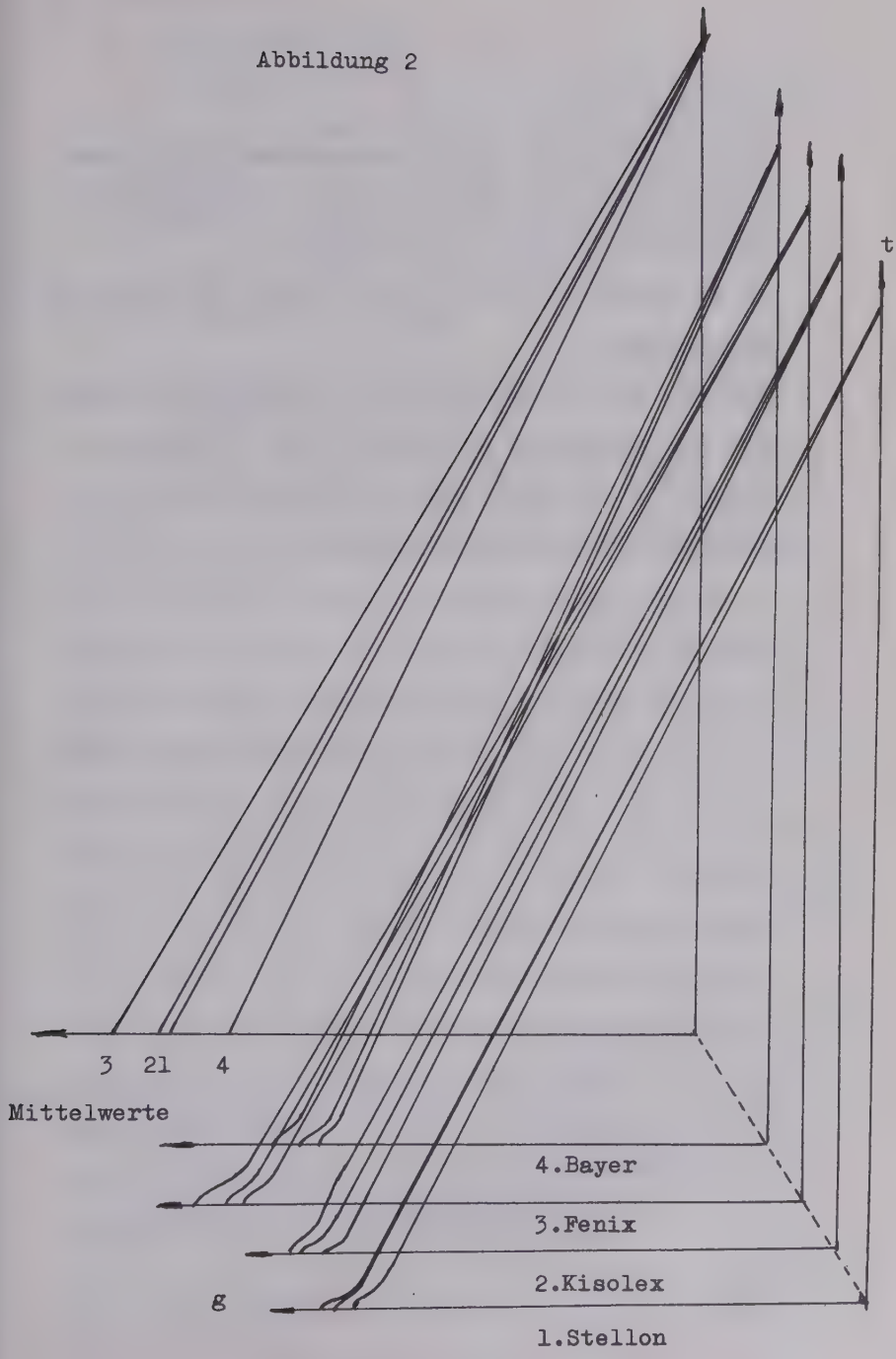
b) Versuchsdauer: 9o,5 Stunden

c) Messung: Die Wartezeit zum Trocknen des Leimes und zur Erreichung einer stetigen Permeation von Wasser aus dem Gefässinnenraum betrug 3o Minuten. Für 12 Gefässe wurde bei 12 Wägungen lo Minuten benötigt.

Tabelle der Anfangs-,End- und Differenzwerte
(Werte in Gramm)

Nr.	Material	Anfangs-	End-	Differenzwert
1	Stellon	32,743	3o,796	1,947
2		3o,957	29,o58	1,899
3		33,875	32,o57	1,818
4	Kisolex	36,381	34,465	1,915
5		27,568	25,746	1,822
6		28,o99	26,361	1,738
7	Fenix	33,371	31,358	2,o13
8		33,681	31,711	1,97o
9		32,321	3o,373	1,948
lo	Bayer	32,597	3o,93o	1,667
11		25,497	23,879	1,618
12		29,257	27,643	1,614

Abbildung 2



Zu Abbildung 2

Die Grammwerte für durch verschiedene Folien hindurchdiffundierten Wassers wurden in Abhängigkeit von der Zeit graphisch aufgetragen.
Die Mittelwerte aus den Kurven wurden zum Vergleich aufgezeichnet.
Ein Mass für die Wasserdampfdurchlässigkeit können aber die Steigungen der Kurven nicht darstellen, weil auf dieser Abbildung die Schichtdicken unberücksichtigt gelassen werden.

II. Hauptversuch:

1. Versuchsanordnung:

a) Prüfsubstanz: Na- und Ca-Alginat in Folienform

Zur Herstellung von Ca-Alginat-Folien wurden Na-Alginat-Folien kurzzeitig in 3o%ige $CaCl_2$-Lösung getaucht und mit 3o%igem Alkohol abgespült und an der Luft getrocknet.

b) Benutzte Fabrikate:

Stellon, Kisolex, Fenix und Bayer-Isolierung

c) Messung der Schichtdicke:

Wie schon im ersten Versuch angedeutet, ist die Messung der Schichtdicke mit einem Tastinstrument relativ ungenau; Unterschiede in der Schichtdicke führen bei dieser Methode zu etwas höheren Werten im Gesamtdurchschnitt. Im zweiten Versuch wurde daher das "Lichtschnittverfahren" zur Messung der Schichtdicke angewendet. Die Wirkungsweise ist aus Abbildung 3 ersichtlich. Der Spalt Sp wird von einer Lichtquelle Q beleuchtet und durch ein Mikroskopobjektiv O_1 auf das Messobjekt unter einem Winkel von 45° abgebildet. Beim Auftreffen auf das Werkstück nimmt das Spaltbild die Form des Oberflächenprofils an. Dieses Profilbild wird über ein zweites Mikroskopobjektiv O_2 und ein Okular OK beobachtet. Durch den Spalteinfall unter 45° und die Stellung der beiden Achsen zueinander wird das Profil des Prüfobjektes um den Faktor 1,42 überhöht abgebildet.

Bei der Messung der Schichtdicke an durchsichtigen Materialien sind im Okular zwei Lichtbänder sichtbar. Ein Teil des Lichtes dringt in die Schicht ein, er wird an der Unterseite reflektiert. Der andere Teil des Lichtes wird von der Oberseite der Schicht zurückgeworfen. An jeder der beiden Reflexionsflächen entsteht ein Lichtband, das im Okular sichtbar wird. Im Okular erscheint das von der Oberfläche herrührende Lichtband unten, das von der Unterseite der Schicht stammende Lichtband in der Mitte und das an beiden Flächen reflektierte Band oben. (Nur bei nochmaliger Reflexion bei sehr glatten Oberflächen), Wegen der Brechung des Lichtes beim Eindringen in die Schicht entspricht der sichtbare Abstand der Lichtbänder nicht der Schichtdicke. Der Zusammenhang zwischen wahrer Schichtdicke und der scheinbaren Schichtdicke kann berechnet werden, wenn der Brechungsindex des durchsichtigen Materials bekannt ist. Aus den Beziehungen

$\tan\alpha = \frac{a}{S'}$, $\tan\beta = \frac{a}{S}$ und $\sin\alpha = n.\sin\beta$.(Abbildung) lässt sich folgende Formel errechnen:

$$S = S' \cdot \sqrt{2n^2-1} \quad ;$$

Die wahre Schichtdicke ist also errechenbar aus dem Betrag der scheinbaren Schichtdicke und dem Brechungsindex des Folienmaterials. Die Berechnung des Brechungsindex' wurde mit Hilfe eines Abbe'-Refraktometers der Firma Carl Zeiss, die Messung der Lichtbänder mit dem Lichtschnittmikroskop der gleichen Firma vorgenommen.

Lichtschnittmikroskop-Strahlengang.

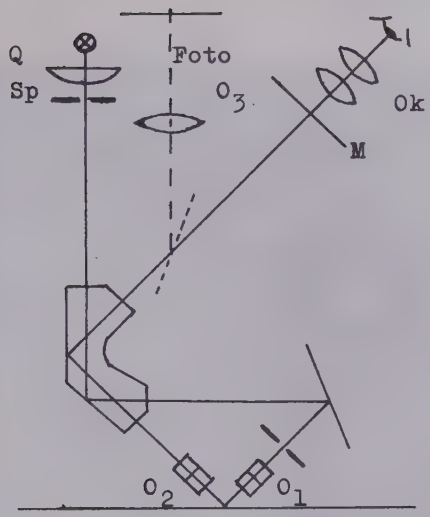


Abbildung 3 a

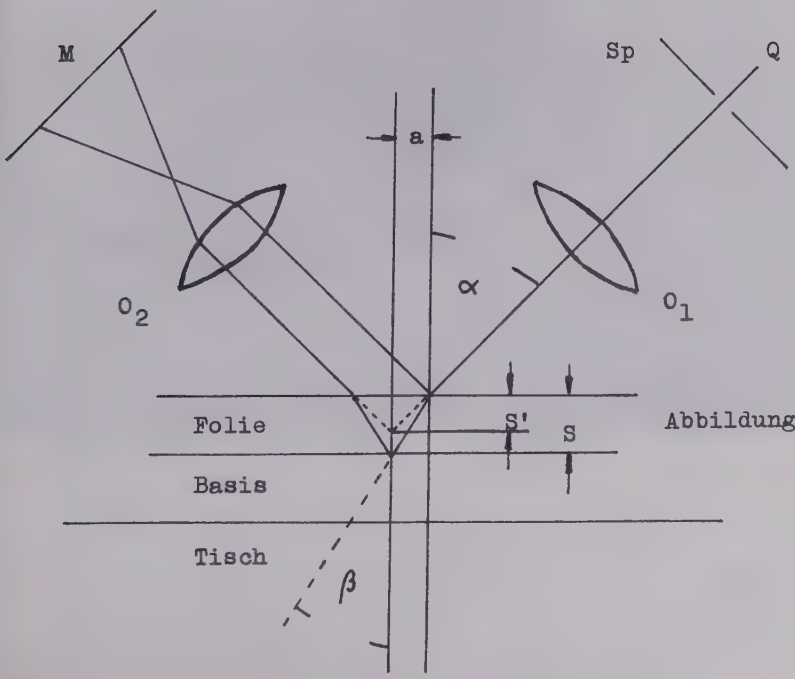


Abbildung 3b

Abbildung 4

Foto 1

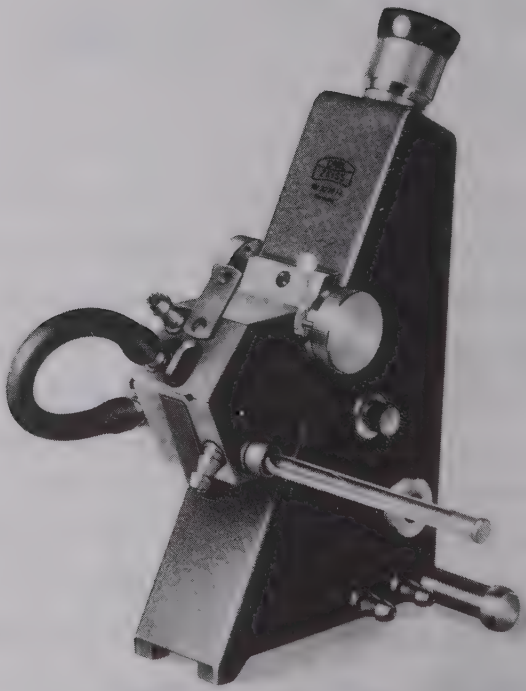
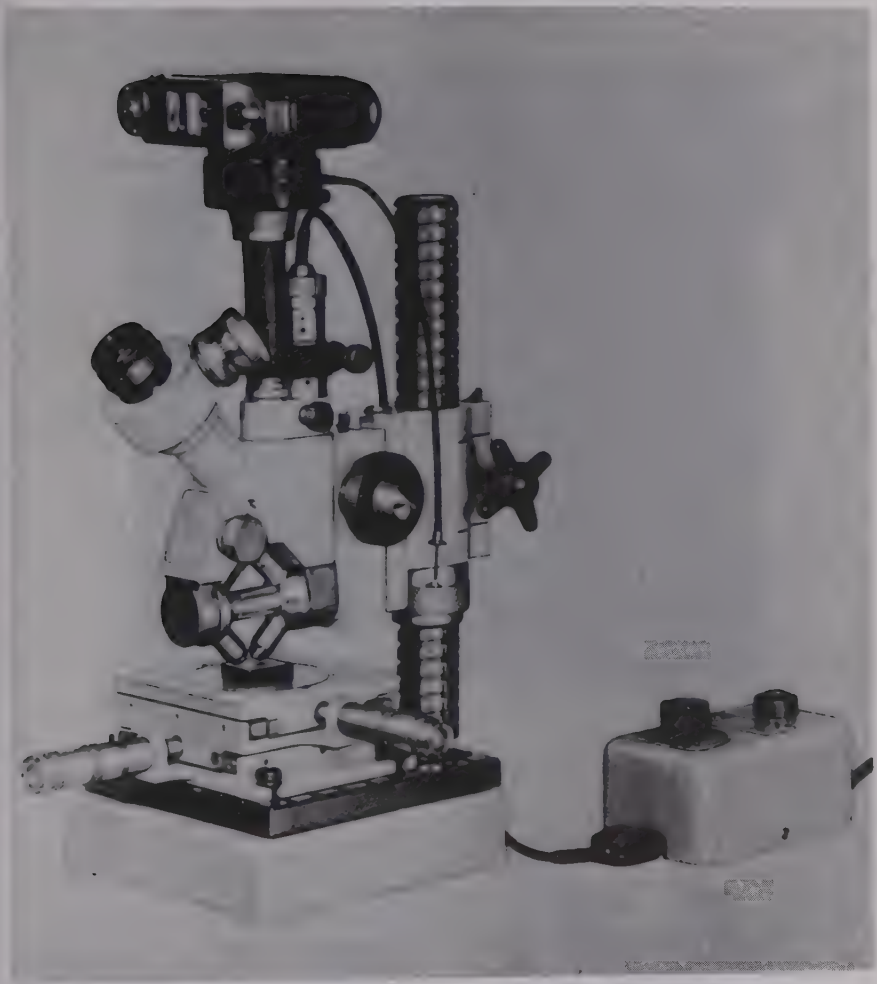


Abbildung 5

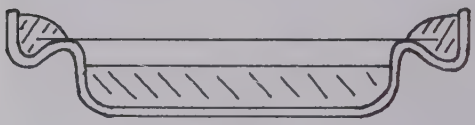
Foto 2



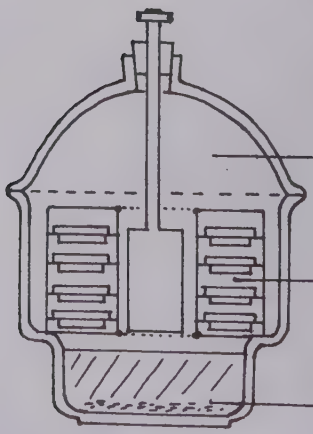
Geräte zu Versuch 2 .

Nach DIN Norm 53122

Abbildung 6



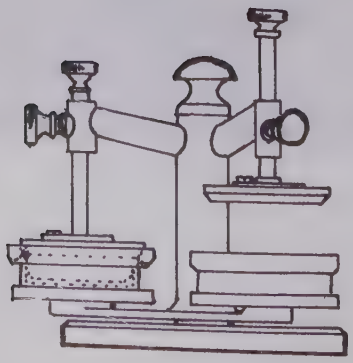
Vergussmasse
Absorptionsschale
Trockenmittel



Exsikkator mit Vorrichtung zur Luftumwälzung.

Verdampfungsraum mit Ständer für die Absorptionsschalen.

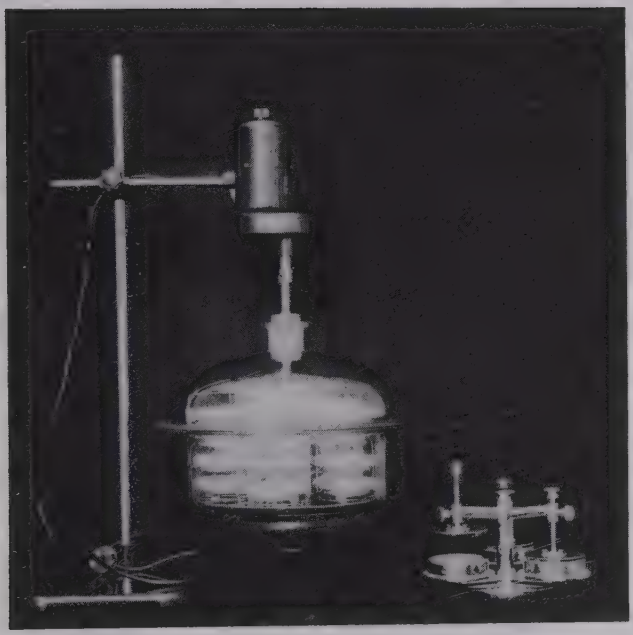
Gesättigte KCL-Lösung mit Bodenkörper.



Einspann- und Vergiessvorrichtung.

Abbildung 7

Foto 3



d) Aufbewahrung: Im Exsikkator mit Trockenmittel

e) Versuchsbedingungen und Geräte:

In Anlehnung an die DIN Norm 53122 (Feb.58) und Vornorm 53122 (Apr.61) , Abbildung 6 und 7 .

Als Verdampfungsraum: Feuchte Luft von zirka 8o% relativer Feuchte, durch eine Umwälzeinrichtung (2-3m/ /sec) über die Absorptionsschalen hinwegstreichend; hergestellt durch eine Kaliumchloridlösung mit Bodenkörper in einem geschlossenen Exsikkator, in welchem sich eine Vorrichtung zur Aufnahme freistehender Absorptionsschalen befindet.

Als Absorptionsraum: Aluminiumschalen nach DIN Norm 53122, gefüllt mit Silika-Gel (Blau-Gel), mit der Prüffolie abgedeckt und nach DIN Norm 53122 eingespannt und abgedichtet.(Vergussmasse: Picein 8o der New York Hamburger Gummiwaren Compagnie.)

Vor der Wägung wurden alle Schalen bis zur Erreichung eines Gleichgewichtes der Permeation in den Verdampfungsraum eingestellt.

Abweichungen von der DIN NORM werden erläutert.

2. Versuchsdurchführung:

a) Allgemeinbedingungen: Temperatur 22-26°

Luftfeuchte zirka 5o%, Luftdruck 76o mm

b) Versuchsdauer: 175/4 = 43,75 Std.

c) Messung: Nach dem Lichtschnittverfahren

Nr.	Material	1	2	3	4
1	Stellon	1,469	1,82o9	19,4	1,77
2				2o,6	1,88
3				28,2	2,73
4				21,2	1,93
5				22,1	2,o1
6	Kisolex	1,497	1,866o	19,o	1,77
7				15,8	1,47
8				19,3	1,8o
9				2o,1	1,88
1o				38,6	3,6o
11	Fenix	1,489	1,8531	25,7	2,38
12				14,o	1,3o
13				25,9	2,4o
14				19,4	1,8o
15				16,4	1,52
16	Bayer	1,575	1,99o2	18,7	1,87
17				17,o	1,79
18				23,o	2,29
19				23,3	2,32
2o				19,3	1,92

Die Berechnung der Schichtdicke wurde nach folgender Formel vorgenommen:

$$S = S' \sqrt{2n^2-1} \quad .$$

Spalte 1 Jeweiliger Brechungsindex der Folien (n)

Spalte 2 Wert für Wurzel aus $2n^2-1$

Spalte 3 S',Scheinbare Schichtdicke nach den Werten des Okularschraubenmikrometers, bei 400-facher Vergrösserung entspricht 1 Skalenteil 0,5 µm.

Spalte 4 Werte für Folien-Schichtdicken in Hundertstel-Millimeter

Messung der Wasserdampfdurchlässigkeit:

Bis zur ersten Messung wurden die Proben zur Einstellung eines Gleichgewichtes der Permeation laut DIN Norm behandelt. Die Messung erfolgte am Tage in gleichmässigen Zeitabständen.

Zu Abbildung 8

Wie bei der Abbildung 2 wurden die Grammwerte für das durch verschiedene Folien hindurchdiffundierte Wasser in Abhängigkeit zur Zeit graphisch aufgezeichnet. Um bei dieser Darstellung einen Vergleich zu haben, wurde die Zeitachse im Gegensatz zu Abbildung 2 in der Gegenrichtung aufgezeichnet. Entgegen dem I. Hauptversuch nimmt hier das Gewicht der Schalen durch Absorption von Wasser zu.

Abbildung 8

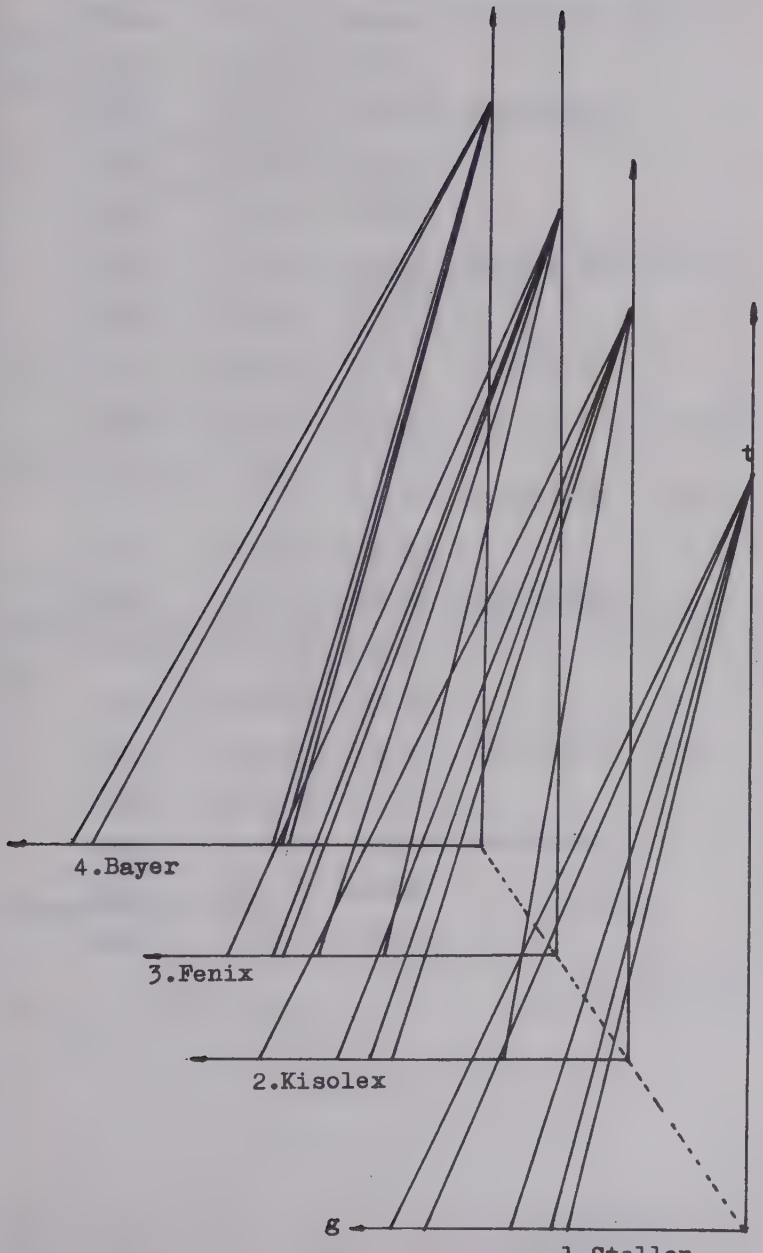


Tabelle der Anfangs-, End- und Differenzwerte

(Werte in Gramm)

Nr.	Material		Anfangs-	End-	Differenzwert
1	Stellon	Na-Alginat	92,o49	94,876	2,827
2			91,82o	94,964	3,144
3		Ca-Alginat	9o,5o3	92,224	1,721
4			87,579	89,655	2,o76
5			88,93o	9o,882	1,592
6	Kisolex	Na-Alginat	8o,91o	83,5o6	2,596
7			85,251	88,53o	3,279
8		Ca-Alginat	91,12o	93,218	2,o98
9			91,748	94,o2o	2,272
1o			88,9o8	9o,o38	1,13o
11	Fenix	Na-Alginat	87,7o2	9o,135	2,433
12			89,o25	92,468	3,443
13		Ca-Alginat	92,583	94,143	1,56o
14			91,o9o	93,224	2,134
15			84,433	86,955	2,522
16	Bayer	Na-Alginat	9o,o12	93,462	3,45o
17			86,976	9o,585	3,6o9
18		Ca-Alginat	89,697	91,425	1,728
19			85,91o	87,632	1,722
2o			91,31o	93,144	1,834

Berechnung des Permeabilitäts-Koeffizienten nach den Ergebnissen der beiden Versuche.(Abweichend von der Berechnung der Diffusionskonstante nach DIN 53122).

Formel: $N = \frac{K \cdot A \cdot t}{X} \cdot (P_1 - P_2)$

Dimension: g / cm . Torr . h

K = Diffusionskonstante

N = Gramm diffundierten Wassers

t = Zeit in Stunden

A = Folienfläche in Quadratcentimetern

X = Folienschichtdicke in Centimetern

$P_1 - P_2$ = Druckgefälle

P_1 = Sättigunswasserdampfdruck bei Versuchstemperatur

P_2 = Fast gleich Null

$P_1 - P_2 = P_1 - 0 = P_1$ (Druck in Torr)

Dampfspannung annähernd gesättigten Wasserdampfes:

Bei + 18° = 15,5 Torr

20° = 17,5

22° = 19,5

24° = 22,o

Umgewandelte Formel: Dimension:

$K = \frac{N \cdot X}{A \cdot t \cdot (P_1 - P_2)}$ g / cm . Torr . h

Ergebnis des I. Hauptversuches

Raumtemperatur: 19 ± 1°

Dimension: g / cm . Torr . h

Nr.	Material	Schichtdicke	Diffusionskonstante
1	Stellon	1-fache	$1,66 \cdot 10^{-7}$
2		2	2,47
3		3	4,78
4	Kisolex	1	1,5o
5		2	2,96
6		3	3,72
7	Fenix	1	1,58
8		2	4,o7
9		3	5,o1
1o	Bayer	1	1,42
11		2	2,33
12		3	4,o8

Ergebnis des II. Hauptversuches

Raumtemperatur 23 ± 1°

Dimension g / cm . Torr . h

Nr.	Material		Diffusionskonstante
1	Stellon	Na-Alginat	$1{,}1o \cdot 1o^{-7}$
2			1,3o
3		Ca-Alginat	1,o1
4			o,88
5			o,86
6	Kisolex	Na-Alginat	1,o1
7			1,o6
8		Ca-Alginat	o,83
9			o,94
1o			o,89
11	Fenix	Na-Alginat	1,27
12			o,98
13		Ca-Alginat	o,82
14			o,84
15			o,82
16	Bayer	Na-Alginat	1,42
17			1,42
18		Ca-Alginat	o,87
19			o,88
2o			o,75

Mittelwerte aus dem II. Hauptversuch

(Für Na- und Ca-Alginat-Folie)

Stellon Na-Alginat	$1{,}2o \cdot 10^{-7}$ g / cm . Torr . h
Kisolex	1,o3
Fenix	1,12
Bayer	1,42

Stellon Ca-Alginat	o,91
Kisolex	o,88
Fenix	o,82
Bayer	o,83

Differenbeträge von Na- und Ca-Alginat-Folie

Der Unterschied der Koeffizienten

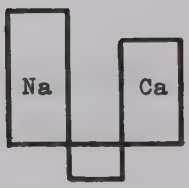
Stellon	$o{,}29 \cdot 10^{-7}$ g / cm . Torr . h
Kisolex	o,15
Fenix	o,3o
Bayer	o,59

Die erste Tabelle soll den Unterschied der Koeffizienten bei Na- und Ca-Alginat-Folie verdeutlichen.
In der zweiten Tabelle wurden die Differenzen der Koeffizienten aufgezeichnet.

Bei der Bayer-Isolierung ist der Unterschied gross, weil die Koeffizienten für Na-Alginat verhältnismässig hoch liegen.
Aus dieser Tabelle ergibt sich also rein zahlenmässig eine Reihenfolge, in der die Unterschiede gering sind.

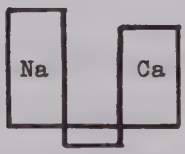
Graphische Darstellung der Mittelwerte für die Wasserdampfdurchlässigkeitskoeffizienten bei Na-Alginat und bei Ca-Alginat und deren Differenzen.

Abbildung 9



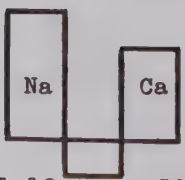
1,2o o,91
o,29

Isoliermittel
Stellon



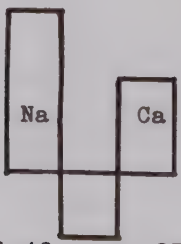
1,o3 o,88
o,15

Isoliermittel
Kisolex



1,12 o,82
o,3o

Isoliermittel
Fenix



1,42 o,83
o,59

Isoliermittel
Bayer-Isolierung

Berechnung der Wasserdampfdurchlässigkeit (Wddu) nach DIN 53122

Die Berechnung der Wasserdampfdurchlässigkeit nach der DIN Norm 53122 setzt eine gleiche Schichtdicke bei allen Proben voraus. Daher wurde hier die Berechnung unter Vernachlässigung der Schwankungen in der Schichtdicke vorgenommen.

Die Schichtdicke differiert im Extremfall

um ± 11 µ

Es handelt sich bei diesen Werten um einen Überblick zu Vergleichszwecken.

Die Werte werden angegeben in

Gramm pro Quadratmeter mal Tag

Tabelle der Konstanten für die Wasserdampf-durchlässigkeit. Berechnung nach DIN 53122.

Nr.	Material		Konstante
1	Stellon	Na-Alginat	31o . g / m^2 . d
2			345
3		Ca-Alginat	188
4			227
5			174
6	Kisolex	Na-Alginat	284
7			358
8		Ca-Alginat	229
9			248
1o			124
11	Fenix	Na-Alginat	266
12			375
13		Ca-Alginat	171
14			233
15			278
16	Bayer	Na-Alginat	378
17			395
18		Ca-Alginat	189
19			188
2o			2o1

Auswertung

Die Na-Alginat-Folie ist durch Eintrocknung der Isolierlösung entstanden, ohne mit Ca-Ionen in Berührung gekommen zu sein ; sie besteht also aus reinem Na-Alginat. Die Ca-Alginat-Folie enthält den durch Behandlung mit $CaCl_2$ höchstmöglichen Ca-Anteil.
Die Versuchswerte geben somit die Maximaldifferenz in der Wasserdampfdurchlässigkeit beider Folienarten an.

Nach den Versuchsergebnissen ist die Ca-Alginat-Folie weniger durchlässig für Wasser und Wasserdampf als die Na-Alginat-Folie.

Durch Anwendung von $CaCl_2$ ergeben die Isoliermittel Fenix, Stellon, Kisolex einen etwas geringeren Wasserschutz als die Bayer-Isolierung.

Der Unterschied ist zwar deutlich, jedoch bei Beachtung der Grössenordnung nicht hoch.

In der Gesamtheit zeigen sich bei den vier untersuchten Fabrikaten

- Stellon - Kisolex - Fenix - Bayer-Isolierung-

in der Wasserdampfdurchlässigkeit nach unseren Versuchen keine signifikanten Unterschiede.

Um für Koeffizienten der Wasserdampfdurchlässigkeit bei Kunststoffen Vergleichsmöglichkeiten zu haben, wurde in beiden Versuchen folgende, auch für die Berechnung an Kunststoffen gültige Formel verwendet:

Permeations-Koeffizient P (Diffusionskonstante K) ist gleich dem Durchmesser D der Folie in Centimetern, mal der hindurchdiffundierten Wassermenge Q in Gramm, geteilt durch die Folienfläche F in Quadratcentimetern, mal der Versuchszeit t in Stunden, mal dem Druckgefälle delta p in Torr. Die Dimension ist

g / cm . Torr . h

Formel: $P = Q \cdot D / F \cdot t \cdot \text{delta } p$

Als Vergleichszahlen für die Versuchsergebnisse aus der Berechnung der Wasserdampfdurchlässigkeit (Wddu) werden hier einige Konstanten von verschiedenen Kunststoffen aufgezeigt.

Polyäthylen	$0{,}6 \cdot 10^{-9}$
Polyisobuthylen	1,4
Polyvinylchlorid	8,0
Polycarbonat	26
Polystyrol	33
Polymethacrylat	57
Na-Ca-Alginat-Folie	50 - 200
Cellulosehydrat-Folie	800 - 1000

Kritik

Die Isolierlösungen enthalten Na-Alginat und verschiedene Zusätze zur Stabilisierung der Viskosität und zur Haltbarkeit. Die Konzentration und Güte des Na-Alginates bestimmen, abgesehen von der Stabilität, Reissfestigkeit u.a., die Wasserdampfdurchlässigkeit der aus der Lösung entstandenen Folien. Verschieden hohe Alginat-Konzentration hat verschieden hohe Viskosität zur Folge. Beim Herstellen der Folie durch Ausgiessen der Isoliermittel-Lösung auf eine Glasplatte führt dies zu unterschiedlicher Schichtdicke der Folien, damit wird auch der Wassergehalt, die Wasseraufnahme und die Quellfähigkeit verschieden sein. Diese Tatsache stellt einen Faktor dar, der zur Verfälschung der Ergebnisse führen kann. Für eine exakte Beurteilung der Wasserdampfdurchlässigkeit der Alginate im allgemeinen, und damit zur einwandfreien Beurteilung der Isolierlösungen, wäre es notwendig, diese Faktoren zu eliminieren, nämlich durch Reihenversuche an Folien gleicher Schichtdicke, hergestellt aus reinen Salzen der Alginsäure.

Wir haben uns aber in dieser Arbeit lediglich um einen Vergleich der verschiedenen Isoliermittel bemüht. Oben beschriebene Versuchsreihen sind für die labormässige Anwendung der Alginate ohne grösseres Interesse.

Durch die Verwendung von Calciumchlorid-($CaCl_2$)-Lösung taucht folgende Gefahr auf:
Das Überangebot von Ca-Ionen in der Modelloberfläche führt zu vorzeitigem Gelieren des Alginates an der Oberfläche des Gipses, das Eindringen des Alginates und damit die Haftung der Folie am Gips wird geringer. Wenn dagegen der Modellgips mit der vorgeschriebenen $CaCl_2$-Lösung angerührt wird, ist später die Konzentration der Ca-Ionen an der Modelloberfläche um ein Vielfaches geringer als bei der Benetzung der Modelloberfläche mit $CaCl_2$.

Die Herstellung der Ca-Alginat-Folien wurde durch Eintauchen der Na-Alginat-Folien in $CaCl_2$-Lösung vorgenommen, diese Methode führt jedoch nicht mit grösster Sicherheit zu höchster Ca-Alginat-Konzentration. Möglicherweise wird eine höhere Konzentration erreicht durch Hinzuführen der Ca-Ionen zur flüssigen Na-Alginat-Lösung, anstatt zu der festen Folie. Die Überführung einer derartigen Na-Ca-Alginat-Gel-Schicht in feste Folie war mit einfachen Mitteln technisch nicht durchführbar, daher für eine Anwendung innerhalb dieser Arbeit unbrauchbar.

Neben den Grammwerten hindurchdiffundierten Wassers stellt die Grösse der Schichtdicke bei der Berechnung den variablen Wert dar. Auf die Messung der Schichtdicke muss grosser Wert gelegt werden. Im ersten Versuch wurde die Messung der Schichtdicke mit einem Tastinstrument vorgenommen, im zweiten Versuch dagegen mit dem Lichtschnittverfahren,

also nach einem optischen Verfahren, dem für die Genauigkeit der Messung der Vorzug gegeben werden muss. Mit dem Tastinstrument wird man durch Nivellierung von Falten immer höhere Werte als die tatsächlichen erhalten. Durch Zusammendrücken der Tasterarme entstehen in der Folie unter Umständen Risse, die visuell nicht zu erkennen sind, jedoch die Werte für die Wasserdampfdurchlässigkeit durch unmerkliche Erhöhung der Koeffizienten ansteigen lassen. Vergleichsweise wurde die Schcihtdicke mit dem Tastinstrument und dem Lichtschnittmikroskop gemessen. In den Messergebnissen enstanden Unterschiede bis zu 25%. Der Messbereich und die Messgenauigkeit des Lichtschnittmikroskopes sind sehr gross. Ein Skalenteil der Messtrommel entspricht bei 4oo bzw. bei 2oo-facher Vergrösserung o,5 bzw. 1 μm. Bei durchschnittlicher Folienstärke von 1-3/1oo mm ist eine optimale Messgenauigkeit möglich. Die geringen Unterschiede in der Schichtdicke lassen sich leicht durch eine grössere Zahl von Messungen auf einen Mittelwert zusammenfassen.

Die Alginat-Folien besitzen verschiedene Eigenschaften, die abweichend von den Versuchsbedingungen zusammentreffend die Wasserdampfdurchlässigkeit unter den tatsächlichen Polymerisationsbedingungen erhöhen können. Zu diesen Faktoren gehören:
1) Das Gesetz $P = Q \cdot D / F \cdot t \cdot \text{delta } p$ wird nur durch Gase erfüllt. Die Durchlässigkeit für Dämpfe liegt oft um Zehnerpotenzen höher.

2) Bei gleichem Feuchtigkeitsgefälle ist die Wasserdampfdurchlässigkeit von hydrophilen Folien bei hoher relativer Feuchte grösser als bei niedriger relativer Feuchte.

3) Ca- und Na-Alginat-Folie enthalten bei einer relativen Feuchte von 65-7o% und einer Raumtemperatur von 18-2o° noch 2o% Wasser.

4) Bei 2o° herrschen 17,5 Torr Wasserdampfdruck, bei 4o° 55 Torr und bei 8o° 355 Torr. Bei der Polymerisation steigt die Kunststoff-Temperatur kurzzeitig auf über 1oo°.

5) Die Segmente der Polymerketten des Alginates befinden sich in Abhängigkeit von der Temperatur in Schwingungen. Die entstehenden Hohlräume gestatten den Wassermolekülen sprungweise von der Seite höherer Konzentration zur Seite niedrigerer Konzentration zu diffundieren. Die Beweglichkeit der Polymerketten wird hinzukommend zur Temperatur durch Weichmacher erhöht. Alginat-Folien werden durch Wasser bzw. durch Wasserdampf dehnbar, plastisch und quellfähig. Das Wasser ist für die Alginate ein Weichmacher - für Na-Alginat mehr, für Ca-Alginat weniger. Bei der dem Alginat chemisch ähnlichen Cellulose steigt die Wasserdampfdurchlässigkeit bei zunehmendem Wassergehalt.

Das Ergebnis des ersten Hauptversuches zeigt die Abhängigkeit der Durchlässigkeit von steigender Schichtdicke. Bis zu einer unbekannten Schichtdicke wird die Quellung der Folien einen Faktor darstellen.

Zusammenfassung

Die Gesamtheit der Isoliermittel zu unterteilen in Trennungs- und Schutz-Isoliermittel wurde im ersten Teil der Arbeit empfohlen. Die einzelnen Isoliermittel wurden aufgeführt und ihre Zugehörigkeit zu den Trennungs- bzw. Schutz-Isoliermitteln aufgezeigt.

Die auf Alginaten basierenden Isoliermittel wurden als Untersuchungsmaterial gewählt.

Auf die Alginsäure und ihre Salze wurde eingegangen, um durch Erläuterungen der wichtigsten chemischen Eigenschaften die Wirkungsweise der Alginate bei der Isolierung verständlich zu machen.

Die vorhandene Literatur wurde aufgeführt. Durch Voruntersuchungen wurden die Möglichkeiten zur Lösung der gestellten Aufgabe getestet und nicht gangbare Methoden ausgeschlossen. Die Hauptversuche zur Ermittlung der Wasser- und Wasserdampfdurchlässigkeit (Wddu) wurden in Anlehnung an die DIN Norm 53122 durchgeführt.Der Versuchsgang zur Herstellung der zu prüfenden Folien wurde beschrieben.

In der Auswertung der Hauptversuchs-Ergebnisse wurde der Vorteil der Anwendung von $CaCl_2$ deutlich gemacht.

Die Ergebnisse wurden graphisch verglichen. Abschliessend wurden die Versuchsbedingungen einer Kritik unterzogen.

Herrn Professor Dr. Dr. Karl Schuchardt und Herrn Professor Dr. Horst Ritze danke ich für die freundliche Überlassung des Themas dieser Arbeit und für die Möglichkeit, im Materialkundlichen Labor arbeiten zu können.

Ausserdem danke ich den Herren Dr. Timm und Dr. Bartkowski von den Phoenix Gummiwerken in Hamburg-Harburg,die mir bei meiner Arbeit ihre freundliche Unterstützung gewährten.

Literatur

DIN Norm und
Vornorm 53122 Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit.DNA Feb.58 / Apr.61

DIN Norm 53379 Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit.DNA Mai 57 (zurückgezogen)

FALCK K. und
WEIKART P. Werkstoffkunde für Zahnärzte
Verlag Hanser München,59

GROSCH F.C. Die Wasseraufnahme des Paladon während verschiedener Polymerisationsverfahren unter Anwendung verschiedener Isoliermittel.
Med. Diss. Marburg. 53

HÄUPL K.,
MEYER W. und
SCHUCHARDT K. Zahn- Mund- und Kieferheilkunde
Handbuch für die zahnärztliche Praxis. Verlag Urban & Schwarzenberg München Bd. 5 . 55

HOLZHAUSEN B. Die Isoliermittel bei der Kunststoffverarbeitung.Med.Diss.Berlin.55

ILLIG W. Metalloberfläche.13.H.2. 59
Verlag Hanser München.

KNISCHEWSKI F. Materialienkunde der Zahntechnik 1.
Verlag Pflaum München. 51

MAAS H. Alginsäure und Alginate.Strassenbau, Chemie und Technik Verlagsgesellschaft Heidelberg. 59

MOLL W.L.H. Kolloid-Zeitschrift.Bd.167.H.1.Nov.59
Durchlässigkeit von Kunststoffolien für Gase und Dämpfe.

REHBERG H.J. Zahnärztliche Rundschau.62.H.4.S.93 1953

SCHEUER G. Die Volumenveränderung von Hartgipsmodellen, gewonnen nach den gebräuchlichen Alginatabdruckmassen.
Med.Diss.Hamburg. 54

SCHULZ G. Kunststoffe.Verlag Hanser.München.59

SIVADJIAN J. Wasser- und Wasserdampfdurchlässigkeit einer Licht- und Wasserempfindlichen hygrofotographischen Platte.
Chemisches Zentralblatt.5.58.S.5813
Kunststoffe .58
Comptes rendus des Seances de l'Academie des Sciences.228/1296,49
230/390,50 232/1956,51 234/647,52

WAGNER H. Der Druckeinfluss während der Polymerisation zahnärztlicher Kunststoffe auf die Blasenbildung.Med.Diss.Halle.54

WÜNSCHE G. Einige Gedanken über Isoliermittel bei der Herstellung von Kunststoffprothesen, insbesondere Grillon und Alginate, sowie deren Wasserdampfdurchlässigkeit.
Med.Diss.Frankfurt. 52

ZÖLLICH R. Die Isolierung mit Alginat-Lösungen bei der Herstellung von Kunststoff-Prothesen.
das dental labor.67.H.9. 58

Patentschrift Nr. 8 2 9 9 3 1 Deutschland
Firma A.Kettenbach,Wissenbach/Dillkreis
Isoliermittel für Gipsformen zur Herstellung von Zahnersatzteilen. -

Patentschrift Nr. 8 1 1 7 1 3 Deutschland
The Amalgamated Dental Company Ltd.London
Verfahren zur Herstellung von Werkstücken mit Hilfe von Gipsformen. -

Patentschrift Nr. 9 6 6 9 9 7 Deutschland
Farbenfabriken Bayer AG. Leverkusen
Mittel zur Isolierung von Gipsformen. -

Auslegeschrift Nr. 1 o 6 4 6 8 3

Auslegeschrift Nr. 1 o 7 6 3 2 5

Lebenslauf

Am 21. März wurde ich als dritter Sohn von vier Kindern des Dentisten Walter Danner und seiner Ehefrau Helma in Harburg-Wilhelmsburg geboren.

1942 besuchte ich die Volksschule in Harburg für ein Jahr, vom Frühjahr 1943 bis Juli 1944 die Volksschule in Plauen im Vogtland. Dann wurde ich von meinen Eltern wegen Krankheit aus der Schule genommen, bis ich nach Kriegsende im Herbst 1945 in Hamburg-Harburg wieder eingeschult wurde, wo ich 1948 die Aufnahmeprüfung für die höhere Schule bestand. Von Ostern 1948 bis zum Abitur am 17.3.1956 besuchte ich dann die Wissenschaftliche Oberschule für Jungen in Hamburg-Harburg.
Im Mai 1956 begann ich an der Universität Hamburg das Studium der Zahnheilkunde. Nach fünf vorklinischen Semestern legte ich am 4.11.1958 die zahnärztliche Vorprüfung ab. Nach weiteren fünf klinischen Semestern bestand ich am 3o.5.1961 die zahnärztliche Prüfung.